

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 9/04, C08G 77/398, C08F 4/606, C08L 83/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/14269 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05920</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 201.7 18. September 1997 (18.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALT, Helmut [DE/DE]; Wacholderweg 27, D-95445 Bayreuth (DE). BAUMANN, Frank [DE/DE]; Oberfeldstrasse 14, D-84561 Mehring (DE). WEIS, Johann [DE/DE]; Wallbergstrasse 14 a, D-82054 Sauerlach (DE). KÖPPL, Alexander [DE/DE]; Bambergerstrasse 51, D-95445 Bayreuth (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: ORGANO-ALUMINUM COMPOUNDS IMMOBILIZED ON ORGANOPOLYSILOXANE MICROGEL PARTICLES</p> <p>(54) Bezeichnung: AUF ORGANOPOLYSILOXANMIKROGELPARTIKELN IMMOBILISIERTE ORGANOALUMINIUMVERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to particles comprised of organopolysiloxane microgel particles having a diameter of 5 to 200 nm and organo-aluminum compounds immobilized thereon. The particles can be used as cocatalysts together with metal compounds of the IV, V, VI, and VII sub-groups of the periodic table for oligomerization, cyclization or polymerization of olefins.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Partikel, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen. Die Partikel können als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation eingesetzt werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun		Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR		PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Auf Organopolysiloxanmikrogelpartikeln immobilisierte
Organoaluminiumverbindungen

5 Die Erfindung betrifft Partikel, die Organopolysiloxanmikro-
gelpartikel und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbin-
dungen umfassen, deren Herstellung und deren Einsatz als Coka-
talsatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI.
und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomeri-
10 sierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

Aluminoxane erhält man durch kontrollierte Hydrolyse von Orga-
noaluminiumverbindungen, z.B. stellt man durch die kontrol-
lierte Hydrolyse von Trimethylaluminium mit Wasser oligomeres
15 Methylaluminoxan her.

Organoaluminoxane finden ein großes Anwendungsgebiet als Coka-
talsatoren bei metallkatalysierter Olefinoligomerisierung,
-cyclisierung oder -polymerisation mit Metallverbindungen der
20 IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Hier-
bei dient das zugesetzte Organoaluminoxan als Aktivator für
die katalytisch aktive Metallverbindung. So werden z.B. in
US-A-5,206,401 Methylaluminoxane zu katalytisch aktiven Metal-
locenverbindungen von Metallen der IV. Nebengruppe des Peri-
25 odensystems als Aktivatoren für die Olefinpolymerisation
zugesetzt.

Bei der Durchführung der mit Organoaluminoxan aktivierten me-
tallkatalysierten Olefinpolymerisation z. B. mit Metallocen-
30 oder Halbsandwichkatalysatoren tritt immer das Problem des Re-
aktorfoulings auf, d. h. die Reaktorwände belegen sich während
der Reaktion mit gebildeten Polyolefin. Die Temperaturkontrol-
le bei der Reaktion ist nicht mehr gegeben. Die Ablagerungen

- 2 -

führen schließlich dazu, daß der Reaktor vollständig verklebt. Dies hat bei einer großtechnischen Produktion Anlagenstillungen und somit hohe Kosten zur Folge. Ebenfalls problematisch bei der Polyolefinherstellung ist die Morphologie des 5 anfallenden Produktes. Ohne weitere Zusätze erhält man ein feinpulvriges Produkt. Für eine weitere technische Verarbeitung sollte aber das Polymer grobteiliger, bevorzugt in sphärische Form mit einem mittleren Kugeldurchmesser von 0.1 bis 3 mm anfallen.

10

Das Reaktorfouling kann unterdrückt werden, wenn die Immobili-sierung des aktiven Katalysezentrums dadurch erfolgt, daß der Cokatalysator, wie Methylaluminoxan (MAO) oder Ethylaluminoxan auf Kieselgel aufgebracht wird. Dies ist beispiels-15 weise in der US-A-4,925,821 beschrieben. Durch die Heterogeni-sierung des Cokatalysators wird das eigentlich polymerisati-onsaktive kationische Reaktionszentrum über eine ionische Wechselwirkung mit dem anionischen Organoaluminoxan quasi heterogenisiert.

20

Die Heterogenisierung erfolgt dabei in einer Mehrphasenre-aktion, wobei Benetzungsprobleme, lange Reaktionszeiten, un-vollständige Umsetzung sowie schwierige Reaktionskontrolle und Endpunktbestimmung der Reaktion in Kauf zu nehmen sind. Weiter 25 bewirkt die Heterogenisierung des Cokatalysators eine signifi-kante Absenkung der katalytischen Aktivität. Ebenfalls muß bei den metallkatalysierten Umsetzungen von Olefinen der Cokataly-sator im großen Überschuß, nämlich im 1 : 1000 bis 1: 20000 - molaren Verhältnis zugesetzt werden. Das Verhältnis von kata-lytisch aktivem Metall zu Cokatalysator ist eher zufällig und 30 kann nicht exakt eingestellt werden.

- 3 -

Es bestand die Aufgabe, Organoaluminiumverbindungen tragende Partikel bereitzustellen, die im Einsatz als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen eine hohe katalytische Aktivität bei der Olefinpolymerisation, -oligomerisation oder -cyclisierung aufweisen, wobei die eingesetzte Menge an Organoaluminiumverbindungen tragenden Partikeln, d. h. das Verhältnis aktives Metallzentrum zu Aluminium, exakt steuerbar sein soll.

- 10 Die Erfindung betrifft Partikel, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen.
- 15 Die erfindungsgemäßen Partikel sind nach der Herstellung in allen inerten organischen Lösemitteln zumindest fein suspensierbar oder löslich. Die Größe der Partikel liegt bei Einzelpartikeln von 10 nm bis hin zu 500 Mikrometern bei Agglomeraten.
- 20 Die Partikel sind vorzugsweise aus [Organosiloxanmikrogelanteil]_a, [Aluminoxananteil]_b, [monomere und oligomere aluminiumorganische Verbindung]_c zusammengesetzt, wobei
 - 25 a 1 bis 99,9 Gew.-%
 - b 1 bis 99 Gew.-% und
 - c 0 bis 10 Gew.-% betragen, mit der Maßgabe, daß die Einzelkomponenten sich auf 100 Gew.-% aufsummieren.
- 30 Vorzugsweise beträgt a höchstens 50 Gew.-%, insbesondere höchstens 20 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt b mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt b höchstens 90 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt c mindestens 0,1

- 4 -

Gew.-%, insbesondere mindestens 0,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt sind mindestens 2 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt c höchstens 5 Gew.-%.

5 Der Organopolysiloxananteil der Partikel besteht bevorzugt aus 0,5 bis 80 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[R^1_d R^2_{3-d} SiO_{1/2}]$ (1),

0 bis 99,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[R^1_e R^2_{2-e} SiO_{2/2}]$ (2),

10 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[R^1_f R^2_{1-f} SiO_{3/2}]$ (3) und

0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[SiO_{4/2}]$ (4),

wobei

15 R^1 gleiche oder verschiedene einwertige Si-O-C-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende C_1 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff,

R^2 gleiche oder verschiedene einwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende C_1 - bis

20 C_{30} -Kohlenwasserstoffreste, die auch gegebenenfalls durch die Heteroatome O, N, oder S unterbrochen sein können, oder Wasserstoff,

d die Werte 0, 1, 2 oder 3,

e die Werte 0, 1 oder 2 und

25 f die Werte 0 oder 1 bedeuten.

Beispiele für unsubstituierte Reste R^1 sind Alkylrest wie der Methyl-, Ethyl- und Propylrest; Cycloalkylreste wie der Cyclohexanrest; und Arylreste wie der Phenylrest.

30

Beispiele für funktionelle Gruppen tragenden Rest R^1 sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-,

- 5 -

3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und
5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest.

Bei dem Rest R¹ handelt es sich insbesondere um unsubstituierte
5 C₁- bis C₆-Alkylreste, Phenylrest und Wasserstoff, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele und bevorzugte Beispiele für unsubstituierte Reste
R² sind die vorstehend für R¹ angegebenen Reste.

10 Beispiele für funktionelle Gruppen tragende Kohlenwasser-
stoffreste R² sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, näm-
lich Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Chlormethyl-,
3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und
15 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest und Halogenarylreste, wie
der o-, m-, und p-Chlorphenylrest; primäre, sekundäre und ter-
tiäre Amine tragende Kohlenwasserstoffreste, z.B. Aminoalkylre-
ste, wie der 2-Aminoethyl-, 3-Aminopropyl-, N-(2-Aminoethyl)-
3-aminopropyl-, N-(2-Aminoethyl)-3-amino-(2-methyl)propyl-
20 und Pyrimidinylrest, Aminoarylreste, wie der Aminophenylrest;
quaternäre Ammoniumreste; Mercaptogruppen tragende Kohlenwas-
serstoffreste, wie der 2-Mercaptoethyl- und
3-Mercaptopropylrest; Cyanoalkylreste, wie der 2-Cyanoethyl-
und 3-Cyanopropylrest; Acrylgruppen tragende Kohlenwasser-
stoffreste, z.B. Acryloxyalkylreste, wie der 3-Acryloxypropyl-
25 und 3-Methacryloxypropylrest; Hydroxylgruppen tragende Kohlen-
wasserstoffreste, z.B. Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxypro-
pylrest; Phosphonsäure-, Phosphonato-, und Sulfonatogruppen
tragende Kohlenwasserstoffreste; gesättigte oder ungesättigte,
30 lineare oder cyclische, durch die Heteroatome O, N, oder S un-
terbrochene Kohlenwasserstoffreste, wie der Furanyl-, Pyridyl-
oder Thiophenylrest.

- 6 -

Bei dem Rest R^2 handelt es sich bevorzugt um unsubstituierte C_1 - bis C_6 -Alkylreste und Phenylrest, insbesondere um den Methyl-, Ethyl- und Propylrest.

5 Über die Si-O-C-Bindung an R^1 oder an einem weiteren Sauerstoffatom der funktionelle Gruppen tragenden Kohlenwasserstoffreste R^1 und R^2 können weitere Hauptgruppenelemente, wie Bor und Aluminium, angebunden sein.

10 Der Aluminoxananteil der Partikel besteht bevorzugt aus

0,5 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[X_i R^4_g R^3_{2-g} AlO_{1/2}]$ (5),

0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[X_j R^4_h R^3_{1-h} AlO_{2/2}]$ (6) und

15 0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[AlO_{3/2}]$ (7),

wobei

R^3 ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwertige Al-C-gebundene, SiC-gebundene, gegebenenfalls funk-

20 tionelle Gruppen tragende C_1 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffreste,

R^4 ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwertige Al-O-C gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende C_1 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffreste,

25 X ein Halogenatom,

g die Werte 0, 1 oder 2,

h die Werte 0 oder 1,

i die Werte 0, 1, 2 oder 3, und

j die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten.

30

Bevorzugt sind h und g gleich 0.

Vorzugsweise bedeutet X ein Chlor- oder Fluoratom.

- 7 -

Beispiele und bevorzugte Beispiele für Reste R³ sind die vorstehend für R¹ aufgeführten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sowie die halogenierten Kohlenwasserstoffreste.

5 Insbesondere bedeutet Rest R³ unsubstituierte C₁- bis C₁₀-Alkylreste, Phenylrest und Wasserstoff, insbesondere den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl- und Decylrest.

10 Beispiele für unsubstituierte Reste R⁴ sind die vorstehend für R¹ aufgeführten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste.

Beispiele für funktionelle Gruppen tragende Reste R⁴ sind halogenierter Kohlenwasserstoff wie die vorstehend für R¹ aufgeführten halogenierten Kohlenwasserstoffreste und 1,3-Diketonaddukte.

Bei dem Rest R⁴ handelt es sich bevorzugt um unsubstituierte C₁- bis C₆-Alkylreste und Phenylreste, insbesondere um den Methyl-, Ethyl- und iso-Butylrest.

Der Anteil der monomeren aluminiumorganischen Verbindung der Partikel besteht bevorzugt aus Verbindungen der allgemeinen Formeln

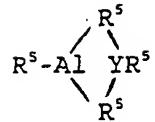
25



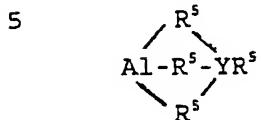
30



- 8 -



(11),

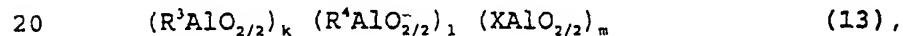


(12),

wobei

 R^s ein C_1 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest,10 Y eine ein freies Elektronenpaar aufweisende Gruppe, die ausgewählt wird aus Sauerstoff-, Schwefel- oder NR^6 , R^6 ein Wasserstoffatom oder einen Rest R^s , s ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten und15 R^3 und R^4 , sowie X , i und j die obige Bedeutung haben.

Der Anteil der oligomeren, zyklischen aluminiumorganischen Verbindung der Partikel besteht bevorzugt aus Verbindungen der allgemeinen Formel



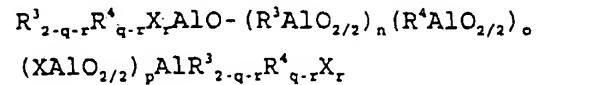
wobei

25 k , l und m jeweils ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten,mit der Maßgabe, daß die Summe aus $k+l+m$ mindestens drei

beträgt und

25 R^3 und R^4 , sowie X , i und j die obige Bedeutung haben.

Der Anteil der oligomeren, linearen aluminiumorganischen Verbindung der Partikel besteht bevorzugt aus Verbindungen der allgemeinen Formel



(14),

- 9 -

wobei

n, o und p jeweils ganzzahlige Werte von 0 bis 50,
q und r jeweils die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und
5 R³, R⁴ und X die obige Bedeutung haben.

Vorzugsweise bedeutet der Rest R⁵ C₁- bis C₁₀-Alkylreste und den Phenylrest, insbesondere den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butylrest.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den monomeren Aluminiumverbindungen um Triorganylaluminimverbindungen mit C₁- bis C₁₀-Alkyresten wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium und Tridecylaluminium; Diorganoaluminiumwas-
15 serstoffverbindungen mit C₁- bis C₁₀-Alkylresten, wie Dimethylaluminiumwasserstoff oder Didecylaluminumwasserstoff; Organoaluminiumdiwasserstoffverbindungen, wie Methylaluminiumwasser-
stoff; Diorganoaluminiumhalogenide, wie Dimethylaluminiumchlorid; Organoaluminiumdihalogenide, wie Methylaluminiumdichlorid; und Organoaluminiumsesquihalogenide, wie
20 Trimethyldialuminiumdichlorid.

Besonders bevorzugt sind dabei die Triorganylaluminimverbindungen mit C₁- bis C₁₀-Alkylresten, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium und Tridecylaluminium.

Vorzugsweise enthalten die Partikel mindestens 5 Gew.-% an Aluminoxan und die restlichen Einheiten der Partikel bestehen
30 aus

1 bis 80 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (1),
0 bis 98 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (2),
0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (3) und

- 10 -

0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (4) mit der Maßgabe, daß die Summe der Einheiten der allgemeinen Formeln (3) und (4) mindestens 1 Gew.-% beträgt.

5 Die Partikel können noch monomere Aluminiumausgangsverbindungen von 0,01 bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% relativ zur Gesamtmasse der Partikel enthalten.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen,
10 bei dem aluminiumorganische Verbindungen, die aus Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formeln (8) bis (13) ausgewählt werden,
15 in Gegenwart von Organopolysiloxanmikrogelpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm mit Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen umgesetzt werden.

20 Geeignete Organopolysiloxanmikrogelpartikel sind vorzugsweise aus Einheiten der vorstehenden allgemeinen Formeln (1) bis (4) zusammengesetzt. Beispielsweise sind die Organopolysiloxanmikrogelpartikel z. B. Methyl-, Ethyl-, Phenyl-,
25 Vinylpolysiloxanmikrogele.

Besonders geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel sind die in der EP-A-744 432 beschriebenen Organopolysiloxanpartikel. Besonders bevorzugt sind die Organopolysiloxanpartikel, die bei 20°C zu mindestens 5 Gew.-% in Kohlenwasserstoffen, wie aromatischen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Benzol und Xylol, unsubstituierten

- 11 -

aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Isopentan, Isobutan, Hexan und Cyclohexan, insbesondere Toluol, löslich sind.

5 Die eingesetzten Organopolysiloxanpartikel können frei sein von reaktiven Gruppen, wie Hydroxyl- oder Alkoxygruppen, und nur Kohlenwasserstoffreste enthalten.

Ebenfalls sehr geeignet sind die in der EP-A-744 432 beschriebenen Organopolysiloxanpartikel, welche in Summe mehr als 15 Gew.-% Einheiten der vorstehenden allgemeinen Formeln (1) bis (4) aufweisen, welche einen oder drei Si-C gebundene(n) Reste R² tragen und nicht in einem dritten Schritt von restlichen OH- oder Kohlenwasserstoffoxygruppen befreit worden sind.

15 Die verwendbaren aluminiumorganischen Verbindungen der allgemeinen Formeln (8) bis (13) reagieren mit Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen zu Aluminoxanen ab.

20 Die aluminiumorganischen Verbindungen können als Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase eingesetzt werden. Bevorzugt ist dabei der Einsatz als Flüssigkeit oder in Lösung.

25 Bevorzugt werden die vorstehend bei den allgemeinen Formeln (8) bis (13) als bevorzugt beschriebenen monomeren aluminiumorganischen Verbindungen eingesetzt.

Wenn die aluminiumorganischen Verbindungen in Lösung eingesetzt werden, sind als Lösungsmittel die Kohlenwasserstoffe bevorzugt, welche vorstehend als Lösungsmittel für die Organopolysiloxanmikrogelpartikel bevorzugt geeignet sind.

- 12 -

Vorzugsweise werden auch die Organopolysiloxanmikrogelpartikel in den vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffen gelöst eingesetzt.

- 5 Die gelösten Reaktionspartner werden vorzugsweise anschließend gemischt. Optional können die aluminiumorganischen Verbindungen auch direkt in der Organopolysiloxanmikrogellösung gelöst werden.
- 10 Die bevorzugten Konzentrationen an Organopolysiloxanmikrogelpartikeln wie auch an aluminiumorganischen Verbindungen sind mindestens 1 Gew.-%, höchstens 50 Gew.-%, insbesondere höchstens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.
- 15 Als mit Hydroxidgruppen tragende Verbindungen werden vorzugsweise Wasser, Hydroxidgruppen tragende C₁- bis C₄₀-Kohlenwasserstoffe, wie primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Diole, Triole, Phenole und Zucker oder anorganische Hydroxidgruppen tragende Verbindungen, wie Borsäure, oder Aluminiumhydroxid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Wasser, welches in Substanz fest, flüssig, gasförmig, als Kristallwasser oder in Emulsion oder Mikroemulsion zugegeben werden kann.
- 25 Die molaren Verhältnisse von Hydroxidgruppen zur aluminiumorganischen Verbindung werden vorzugsweise von Molverhältnis 0,01 : 1 bis 10 : 1 variiert.

Die Zugabe von Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen erfolgt vorzugsweise unter Rühren. Vorzugsweise betragen dabei die Temperaturen -80°C bis 250°C, insbesondere -20°C bis 100°C und besonders bevorzugt -40°C bis 0°C.

- 13 -

Danach werden die Reaktionen vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -80°C bis 200°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von -80°C bis 140°C, und besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0°C bis 80°C weitergeführt.

5

Während der Reaktion kann Durchmischung erfolgen, man kann aber auch ohne Durchmischung abreagieren lassen. Bevorzugt ist dabei das Durchmischen der Reaktionslösung.

10 Die Reaktionszeiten betragen zwischen wenigen Minuten und einem Tag, bevorzugt zwischen einer Stunde und zehn Stunden, und besonders bevorzugt zwischen 5 Minuten und zwei Stunden. Der Endpunkt der Reaktion kann durch das Ende der Gasentwicklung bestimmt werden.

15

Die fertigen Partikel bilden bei Verwendung eines Lösungsmittels während der Reaktion eine Suspension, die für weitere Umsetzungen oder Verwendungen, beispielsweise als Cokatalysator, eingesetzt werden kann.

20

Die fertigen Partikel können auch vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, bevorzugt Argon, und bei den oben aufgeführten Temperaturen abfiltriert, mit einem Lösemittel, wie Kohlenwasserstoff, nachgewaschen werden.

25

Der Filterkuchen kann vorzugsweise danach beispielsweise bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet werden. Optional kann der Cokatalysator auch ohne weitere Trocknung im feuchten Zustand unter Inertgas aufbewahrt werden.

30

Eine andere Variante der Aufarbeitung ist das Abziehen des Lösungsmittels unter verminderterem Druck.

- 14 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der Partikel als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

5

Aus den Metallkatalysatoren der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems und den Partikeln als Cokatalysatoren wird dabei vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, insbesondere in Kohlenwasserstoff, nämlich aromatischen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Benzol und Xylol, unsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Isopentan, Isobutan, Hexan und Cyclohexan, insbesondere Toluol, ein immobilisiertes und aktiviertes Katalysatorsystem hergestellt.

10 15

Dazu werden die Partikel beispielsweise direkt in der bei der Herstellung entstehenden Suspension eingesetzt oder vorzugsweise unter Inertgas wie Argon in einem geeigneten inerten Lösungsmittel suspendiert, dispergiert oder teilgelöst. Geeignete inerte Lösemittel sind die vorstehend erwähnten Kohlenwasserstoffe. Die Partikel werden dann mit Metallkatalysator vermischt, vorzugsweise unter Rühren. Der Metallkatalysator kann in Substanz oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel suspendiert, dispergiert, teilgelöst oder gelöst sein, wobei die vorstehenden Kohlenwasserstoffe bevorzugt sind.

20 25

Das Vermischen der Partikel mit dem Metallkatalysator kann bei -80°C bis 200°C vorgenommen werden. Bevorzugt ist dabei ein Temperaturbereich von - 40°C bis 60°C, insbesondere Temperaturen von 0°C bis 30°C. Die Temperatur bei der anschließenden Reaktion liegt vorzugsweise in den oben beschriebenen Temperaturintervallen.

- 15 -

Während der Reaktion kann Durchmischung erfolgen, man kann aber auch ohne Durchmischung abreagieren lassen. Bevorzugt ist dabei das Durchmischen der Reaktionslösung. Die Reaktionszeiten 5 betragen vorzugsweise 1 Minute bis einen Tag, bevorzugt 1 Minute bis 10 Stunden, und besonders bevorzugt 1 Minute bis 2 Stunden.

Das immobilisierte und aktivierte Katalysatorsystem wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, insbesondere Argon, bei den oben aufgeführten Temperaturen abfiltriert und vorzugsweise mit einem inerten Lösemittel, wie den vorstehend erwähnten Kohlenwasserstoffen, nachgewaschen. Der farbige Filterkuchen kann danach bei vorzugsweise -50°C bis 100°C im Hochvakuum 15 getrocknet werden. Optional kann das immobilisierte und aktivierte Katalysatorsystem auch ohne weitere Trocknung im feuchten Zustand unter Inertgas aufbewahrt werden.

Die Verhältnisse von Metall im Metallkatalysator zu Aluminium 20 in den Partikeln können beliebig eingestellt werden. Diese Verhältnisse können mittels Elementaranalyse bestimmt werden.

Die verwendeten Metallverbindungen sind vorzugsweise Metallocene und Halbsandwichverbindungen der Metalle der Nebengruppe 25 des Periodensystems. Derartige Metallverbindungen sind beispielsweise in der US-A-4,925,821 beschrieben. Bevorzugt sind Metallverbindungen, die Cyclopentadienyliganden aufweisen. Bevorzugte Metalle der Metallverbindungen sind Titan, Zirkonium, Vanadium und Niob. 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der Partikel als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

- 16 -

Aus den Metallkatalysatoren der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems und den Partikeln als Cokatalysatoren wird dabei vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, 5 insbesondere in Kohlenwasserstoff, nämlich aromatischen unsubstituierten Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Benzol und Xylol, unsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Isopentan, Isobutan, Hexan und Cyclohexan, insbesondere Toluol, ein immobilisiertes und aktiviertes Katalysatorsystem 10 hergestellt.

Die Partikel und die damit zusammen mit Metallverbindungen hergestellten immobilisierten und aktivierten Katalysatorsysteme können sofort nach der Herstellung trocken, nicht getrocknet oder erst nach beliebig langer Lagerung ohne Aktivitätsverlust zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation bei Batchprozessen oder kontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden.

20 Für die Olefinopolymerisation werden diese Katalysatorsysteme mit Lösemittel als Suspension oder ohne Lösemittel für eine Gasphasenreaktion bzw. Wirbelschichtverfahren im Reaktor vorgelegt oder kontinuierlich zugegeben. Für die Olefinpolymerisation geeignete Lösemittel sind die vorstehend beschriebenen 25 inerten Kohlenwasserstoffe. Auch das zu polymerisierende Olefin selbst, wie Propen, kann als Lösungsmittel dienen.

Im nächsten Schritt der Olefinpolymerisation wird das Monomer oder die Monomermischung, wenn es nicht schon als Lösungsmittel 30 vorliegt, auf einmal oder kontinuierlich, oder bei Copolymerisationen gegebenenfalls sukzessive, fest, flüssig oder gasförmig zudosiert.

- 17 -

Geeignete Olefine sind je nach verwendetem Katalysatorsystem z. B. lineare oder cyclische C₂- bis C₃₀-mono-1-Olefine, wie Ethylen, Propylen, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und Norbornen, ebenso mehrfach ungesättigte, lineare oder cyclische 5 C₄- bis C₃₀-Olefine, wie 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, Styrol, α -Methyl-Styrol und Norbornadien. Alle vorstehenden Olefine können homo- als auch in beliebigen Verhältnissen co-polymerisiert werden.

10 Während der Reaktion kann Durchmischung erfolgen. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise -80°C bis 200°C, insbesondere 0°C bis 140°C, besonders bevorzugt 60°C bis 120°C. Der Druck während der Reaktion kann vorzugsweise von 1 bar bis 400 bar variieren.

15 Das anfallende Produkt kann ohne weiter Aufarbeitung weiter verarbeitet werden. Optional kann das Polymer noch mit alkalischen, wässrigen Medien, wie Natriumhydroxidlösung, nachbehandelt werden, was aber nicht bevorzugt ist.

20

In den nachfolgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben,

a) alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen
25 b) alle Drücke 0,10 MPa (abs.)
c) alle Temperaturen 20° C.

Beispiele:

30 Alle Arbeiten werden unter Schutzgas (Argon) ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung unter Schutzgas frisch destilliert.

- 18 -

Liste eingesetzter Chemikalien Firma/Literatur

a)	Cp ₂ ZrCl ₂	Merck, 8.03027.0005
5 b)	[FluCMe ₂ Cp]ZrCl ₂	J.A. Ewen, JACS (1988) 110, 6255
c)	[FluSiMe ₂ Flu]ZrCl ₂	S.J. Palackal, Dissertation, Univ. Bayreuth 1991
10 d)	[Flu-C ₂ H ₄ -Flu]ZrCl ₂	S.J. Palackal, Dissertation, Univ. Bayreuth 1991
e)	[(2,6- ⁱ Pr ₂ Ph)N=CH-CH=N (2,6- ⁱ Pr ₂ Ph)]NiBr ₂	WO-A-96/23010
15 f)	Trimethylaluminium	Merck, 8.14110.0150
g)	Me- μ -Gel	Organopolysiloxanpartikel wie in EP-A-744 432 in Beispiel 1 beschrieben

Beispiel 1 (Wasser wird in Substanz zugegeben):

20 2,0 g Me- μ -Gel werden in 250 ml Toluol gelöst und mit 30 ml einer 2-molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Toluol versetzt. Die Dispersion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 0,75 ml Wasser langsam zugetropft. Nach Ende der Gasentwicklung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 25 85% (bezogen auf TMA) eines weißen Feststoffes.

30 Beispiel 2 (Wasser wird gasförmig zugegeben):

2,0 g Me- μ -Gel werden in 250ml Toluol gelöst und mit 30 ml einer 2-molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Toluol

- 19 -

versetzt. Die Dispersion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf 40°C erhitzt. Anschließend werden 0,75 ml Wasser mittels eines gesättigten Argonstromes zur Dispersion hinzugefügt. Nach Ende der Gasentwicklung wird vier Stunden bei 5 Raumtemperatur gerührt, filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 100% eines weißen Feststoffes.

Beispiel 3 (Olefinpolymerisation):

10 Die Feststoffe aus Beispiel 1 und 2 können als heterogene Co-Katalysatoren eingesetzt werden. Dazu werden 0,5 g aus Bsp. 1 bzw. 2 des weißen Feststoffes in 500 ml Pentan suspendiert und 0,001 mmol Katalysatorvorstufe (Cp_2ZrCl_2) in Toluollösung zugegeben. Die Suspension wird direkt zur Polymerisation verwendet 15 (1l Reaktor, 10 bar Ethylendruck, 60 min., 60°C) (Al:Zr=300:1).

Polymerisationsversuche:

20	Aktivität	Fouling
	[kg PE/mmol h]	
Beispiel 1	0,8	nein
Beispiel 2	0,7	nein

25 Beispiel 4 (Co-Katalysator wird ohne Aufreinigung direkt mit den Katalysatorvorstufen umgesetzt):

30 2,0 g Me- μ -Gel werden in 250 ml Toluol gelöst und mit 30 ml einer 2-molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Toluol versetzt. Die Dispersion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf 40°C erhitzt. Anschließend werden 0,75 ml Wasser mittels eines gesättigten Argonstromes zur Dispersion hinzugefügt. Nach Ende der Gasentwicklung wird vier Stunden bei

- 20 -

Raumtemperatur gerührt. 0,2 mmol eines Metallocendichloridkomplexes werden als Feststoff zugegeben und 30 min. aktiviert. Dann wird filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 100% eines je nach Metallocen-
5 dichloridkomplex gefärbten Feststoffes.

Verwendete Metallocendichloridkomplexe (Al:Zr=300:1):

Die Olefinpolymerisation wird analog Beispiel 3 durchgeführt.

20 Polymerisationsergebnisse (11 Reaktor, 10 bar Ethyldruck, 60 min., 60°C):

Nummer	Aktivität [kg PE/mmol h]
Beispiel 3, a	1,0
25 Beispiel 3, b	0,2
Beispiel 3, c	1,5
Beispiel 3, d	2,0
Beispiel 3, e	0,1

30 Bei allen Polymerisationsversuchen trat kein Fouling auf.

- 21 -

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel: trockenes Kieselgel als Trägermaterial):

3.0 g ausgeheiztes Kieselgel werden mit 30 ml einer 30% MAO-
 5 Lösung (Gew.-% in Toluol) versetzt und 4 h bei Raumtemperatur
 gerührt. Anschließend wird filtriert und zweimal mit je 25 ml
 Toluol und Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum er-
 hält man 4,55 g eines farblosen Pulvers.

10 Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel: wasserhaltiges Kieselgel als Trägermaterial):

2,0 g nicht ausgeheiztes Kieselgel (Merck, Wassergehalt ca.
 7%) wird mit Trimethylaluminium versetzt und 4 h bei 50°C ge-
 15 röhrt. Anschließend wird filtriert und zweimal mit je 25 ml
 Toluol und Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum er-
 hält man 3,25 g eines farblosen Pulvers.

Beispiel 8 (Olefinpolymerisation mit den in Beispielen 6 und 7
 20 hergestellten Co-Katalysator-Systemen):

Polymerisationsversuche analog den in Beispiel 3 beschriebenen
 Polymerisationen (1l Reaktor, 500 ml Pentan, 10 bar Ethylen-
 druck, 60 min., 60°C)

25 Katalysatorvorstufe: Cp_2ZrCl_2 ,

Beispiel	Al:Zr	Aktivität [kg ^{PE} /mmol ^{Zr} h]
8a	7000:1	0.2
30 8b	300:1	0
8c	300:1	0.02

- 22 -

Beispiele 8b und 8c zeigen im Vergleich mit Beispiel 4, daß bei vergleichbaren Al:Zr-Verhältnissen die katalytische Aktivität des erfindungsgemäßen Co-Katalysators um Größenordnungen höher ist.

5

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel):

1.) Herstellung von Harzen:

10 In einem 2 l Kolben werden bei Raumtemperatur 209 g (1 mol) Tetraethoxysilan und ein Disiloxan oder Disiloxangemisch gemischt. Zu der Mischung werden 51.3 g Wasser und 0.46g einer 20% wäßrigen Chlorwasserstofflösung gegeben. Der Kolben wird auf 65°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

15 Anschließend wird bei 900 mbar 115 g Ethanol abdestilliert. Die Reaktionslösung wird mit 150 g Toluol versetzt und mit Natriumlauge neutralisiert. Die Reaktionslösung wird anschließend bei 70°C für zwei Stunden gehalten. Anschließend wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Es werden immer weiße, in Toluol lösliche Pulver mit einem Partikeldurchmesser von 2-3 nm erhalten.

20

Tabelle 1: nach oben beschriebener Methode hergestellte MQ-Harze

25

Probe	Disiloxan	Molares M:Q Verhältnis	Funktionelle Gruppe
MQ1	88.6 g Hexamethyldisiloxan	0.5 : 1	Methyl
MQ2	Hexamethyldisiloxan/ Tetramethyldivinyldisiloxan	0.6 : 1	Methyl / Vinyl

- 23 -

MQ3	Tetramethyldi-vinyldisiloxan	0.5 : 1	Vinyl
MQ4	Tetramethyl-disiloxan	0.45 : 1	Wasserstoff

5

2.) Herstellung der immobilisierten Co-Katalysatoren

Die Cokatalysatoren werden wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Man erhält vier Proben CoMQ1, CoMQ2, CoMQ3, und CoMQ4:

10

3.) Die Proben CoMQ1 bis CoMQ4 werden weiter behandelt, wie im Beispiel 4 beschrieben. Als Katalysatorvorstufe wurde dabei nur der Komplex 4a aus Beispiel 4 verwendet.

15

4.) Die Olefinpolymerisation wird analog Beispiel 3 durchgeführt. Die erhaltenen Aktivitäten sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

20

Tabelle 2: Polymerisationsversuche bei einem Verhältnis

A1 : Zr von 300 : 1

25

Cokatalysatoren	Aktivität [kg PE / mmol ² h]	Fouling
CoMQ1	0.1	Nein
CoMQ2	0.2	Nein
CoMQ3	0.1	Nein
CoMQ4	0.02	Leichte

30

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich liegen die Aktivitäten im Vergleich zu den erhaltenen Aktivitäten für den Katalysator 3a in Beispiel 5, bei vergleichbaren A1 : Zr-Verhältnissen um den Faktor 5-10 niedriger. Auch tritt bei CoMQ4 leichtes

- 24 -

Reaktorfouling auf, d.h. die Reaktorwände sind mit einer ca. 1mm dicken PE-Schicht belegt.

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Partikel, die Organopolysiloxanmikrogelpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm und darauf immobilisierte Organoaluminiumverbindungen umfassen.
2. Partikel nach Anspruch 1, die aus [Organosiloxanmikrogelanteil]_a, [Aluminoxananteil]_b, [monomere und oligomere aluminiumorganische Verbindung]_c, zusammengesetzt sind, wobei
 - a 1 bis 99.9 Gew.-%
 - b 1 bis 99 Gew.-% und
 - c 0 bis 10 Gew.-% betragen, mit der Maßgabe, daß die Einzelkomponenten sich auf 100 Gew.-% aufsummieren.
3. Partikel nach Anspruch 2, bei denen der Organopolysiloxananteil aus
 - 0,5 bis 80 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[R^1_d R^{2-d} SiO_{1/2}]$ (1),
 - 0 bis 99,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[R^1_e R^{2-e} SiO_{2/2}]$ (2),
 - 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[R^1_f R^{2-f} SiO_{3/2}]$ (3) und
 - 0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[SiO_{4/2}]$ (4),
 besteht, wobei
 - R¹ gleiche oder verschiedene einwertige Si-O-C-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoff,
 - R² gleiche oder verschiedene einwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen tragende C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffreste die auch gegebenenfalls durch

- 26 -

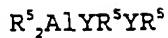
die Heteroatome O, N, oder S unterbrochen sein können,
oder Wasserstoff,
d die Werte 0; 1, 2 oder 3,
e die Werte 0, 1 oder 2 und
5 f die Werte 0 oder 1 bedeuten.

4. Partikel nach Anspruch 2 oder 3, bei denen der Aluminoxa-
nanteil der Partikel aus
0,5 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
10 $[X_i R^4_g R^3_{2-g} AlO_{1/2}]$ (5),
0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[X_j R^4_h R^3_{1-h} AlO_{2/2}]$ (6) und
0 bis 99 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel
 $[AlO_{1/2}]$ (7),
15 besteht, wobei
R³ ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwer-
tige Al-C-gebundene, SiC-gebundene, gegebenenfalls funk-
tionelle Gruppen tragende C₁- bis
C₃₀-Kohlenwasserstoffreste,
20 R⁴ ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwer-
tige Al-O-C gebundene, gegebenenfalls funktionelle Gruppen
tragende C₁- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffreste,
X ein Halogenatom,
g die Werte 0, 1 oder 2,
25 h die Werte 0 oder 1,
i die Werte 0, 1, 2 oder 3, und
j die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten.

5. Partikel nach Anspruch 2 bis 4, bei denen der Anteil der
30 monomeren, aluminiumorganischen Verbindung aus Verbindun-
gen der allgemeinen Formeln

$R^3_{1-i-j} R^4_{i-j} AlX_j$ (8),

- 27 -

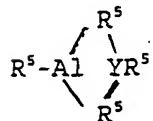


(9),



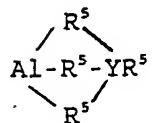
(10),

5



(11),

10



(12),

besteht, wobei

15 R^5 ein C_1 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest,

15 Y eine ein freies Elektronenpaar aufweisende Gruppe, die aus Sauerstoff-, Schwefel- oder NR⁶ ausgewählt wird,

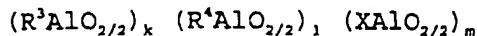
15 R^6 ein Wasserstoffatom oder einen Rest R⁵,

15 s ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten und

20 R^3 und R^4 , sowie X, i und j die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

6. Partikel nach Anspruch 2 bis 5, bei denen der Anteil der oligomeren, zyklischen aluminiumorganischen Verbindung aus Verbindungen der allgemeinen Formel

25



(13),

besteht, wobei

25 k , l und m jeweils ganzzahlige Werte von 3 bis 30 bedeuten,

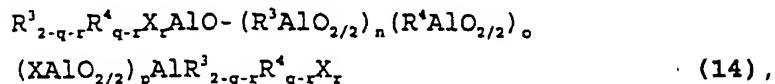
30 mit der Maßgabe, daß die Summe aus $k+l+m$ mindestens drei beträgt und

30 R^3 und R^4 , sowie X, i und j die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

- 28 -

7. Partikel nach Anspruch 2 bis 6, bei denen der Anteil der oligomeren, linearen aluminiumorganischen Verbindung aus Verbindungen der allgemeinen Formel

5



besteht, wobei

10 n, o und p jeweils ganzzahlige Werte von 0 bis 50, q und r jeweils die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und R³, R⁴ und X die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

15 8. Verfahren zur Herstellung von Partikeln gemäß Anspruch 1 bis 7, bei dem aluminiumorganische Verbindungen, die aus Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formeln (8) bis (13) ausgewählt werden, in Gegenwart von Organopolysiloxanmikrogelpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 200 nm mit Hydroxidgruppen tragenden Verbindungen umgesetzt werden.

20 9. Verwendung der Partikel gemäß Anspruch 1 bis 7 als Cokatalysatoren zusammen mit Metallverbindungen der IV., V., VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zur Olefinoligomerisierung, -cyclisierung oder -polymerisation.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In National Application No

PCT/EP 98/05920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08K9/04 C08G77/398 C08F4/606 C08L83/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08K C08G C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 945 076 A (PIOTROWSKI ANDRZEJ M ET AL) 31 July 1990 see the whole document	1
A	EP 0 755 936 A (ALBEMARLE CORP) 29 January 1997 see claims 1-10 see examples 1-31	1
A	FR 2 139 015 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5 January 1973 see example 1 see example 4	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 January 1999

Date of mailing of the International search report

19/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05920

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 4945076	A 31-07-1990	CA 2020890	A	29-01-1991	
		DE 69011445	D	15-09-1994	
		DE 69011445	T	02-03-1995	
		EP 0418937	A	27-03-1991	
		JP 3115405	A	16-05-1991	
		US 5034549	A	23-07-1991	
EP 0755936	A 29-01-1997	US 5731253	A	24-03-1998	
		CA 2174609	A	28-01-1997	
		JP 9194518	A	29-07-1997	
FR 2139015	A 05-01-1973	DE 2126250	A	07-12-1972	
		AT 312928	B	15-12-1973	
		BE 783804	A	23-11-1972	
		CA 1000449	A	23-11-1976	
		DD 96711	A	05-04-1973	
		GB 1390249	A	09-04-1975	
		NL 7206844	A	28-11-1972	
		SE 402297	B	26-06-1978	
		US 3755274	A	28-08-1973	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05920

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K9/04 C08G77/398 C08F4/606 C08L83/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08G C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 945 076 A (PIOTROWSKI ANDRZEJ M ET AL) 31. Juli 1990 siehe das ganze Dokument ----	1
A	EP 0 755 936 A (ALBEMARLE CORP) 29. Januar 1997 siehe Ansprüche 1-10 siehe Beispiele 1-31 ----	1
A	FR 2 139 015 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5. Januar 1973 siehe Beispiel 1 siehe Beispiel 4 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichte

5. Januar 1999

19/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 4945076 A	31-07-1990	CA	2020890 A		29-01-1991
		DE	69011445 D		15-09-1994
		DE	69011445 T		02-03-1995
		EP	0418937 A		27-03-1991
		JP	3115405 A		16-05-1991
		US	5034549 A		23-07-1991
EP 0755936 A	29-01-1997	US	5731253 A		24-03-1998
		CA	2174609 A		28-01-1997
		JP	9194518 A		29-07-1997
FR 2139015 A	05-01-1973	DE	2126250 A		07-12-1972
		AT	312928 B		15-12-1973
		BE	783804 A		23-11-1972
		CA	1000449 A		23-11-1976
		DD	96711 A		05-04-1973
		GB	1390249 A		09-04-1975
		NL	7206844 A		28-11-1972
		SE	402297 B		26-06-1978
		US	3755274 A		28-08-1973